

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004111016
PUBLICATION DATE : 08-04-04

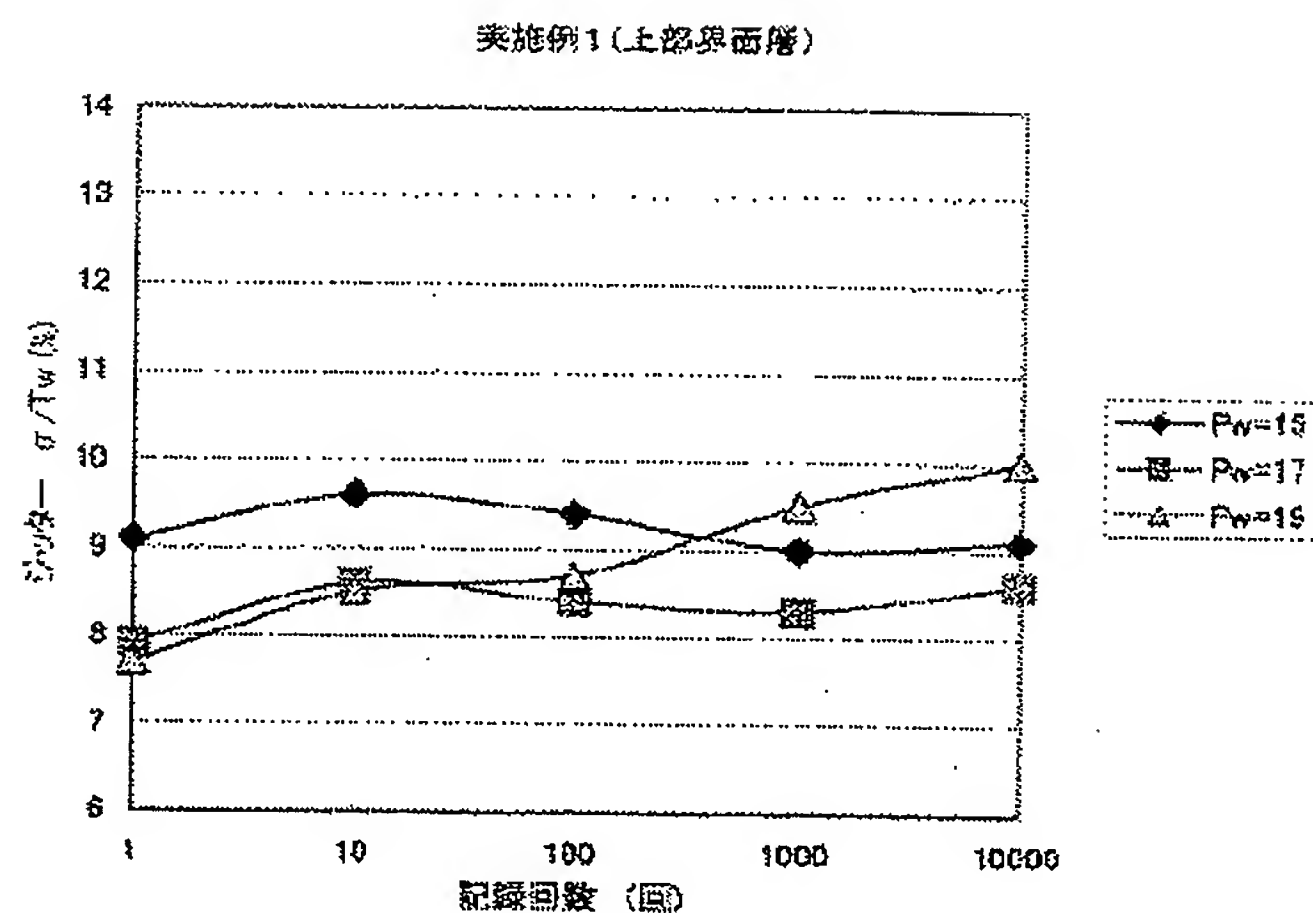
APPLICATION DATE : 27-06-03
APPLICATION NUMBER : 2003184885

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : ABE MIKIKO;

INT.CL. : G11B 7/24 B41M 5/26 C22C 12/00

TITLE : PHASE TRANSITION OPTICAL
RECORDING MEDIUM



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase transition optical recording medium which has wide recording margin characteristics and has excellent recursive recording durability.

SOLUTION: (1) The phase transition optical recording medium is constituted by forming at least a lower protective layer/recording layer/upper interface layer/upper protective layer/reflection layer in this order or in reverse order on a transparent substrate, in which the upper interface layer consists of the oxides of one or more kinds of the elements (precluding Zr) selected from the groups 2 to 14 of the third period to sixth period of periodic table. (2) The phase transition optical recording medium has a lower interface layer consisting of the oxides of the one or more elements (precluding Zr) selected from the groups 2 to 14 of the third period to sixth period of periodic table between the lower protective layer and the recording layer.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-111016

(P2004-111016A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

G 1 1 B 7/24

B 4 1 M 5/26

C 2 2 C 12/00

F I

G 1 1 B 7/24 5 3 5 H

G 1 1 B 7/24 5 1 1

G 1 1 B 7/24 5 2 2 A

G 1 1 B 7/24 5 3 4 K

G 1 1 B 7/24 5 3 4 L

テーマコード(参考)

2 H 1 1 1

5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-184885 (P2003-184885)
(22) 出願日 平成15年6月27日(2003.6.27)
(31) 優先権主張番号 特願2002-212313 (P2002-212313)
(32) 優先日 平成14年7月22日(2002.7.22)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(74) 代理人 100094466
弁理士 友松 英爾
(72) 発明者 鈴木 栄子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72) 発明者 譲原 肇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72) 発明者 出口 浩司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化型光記録媒体

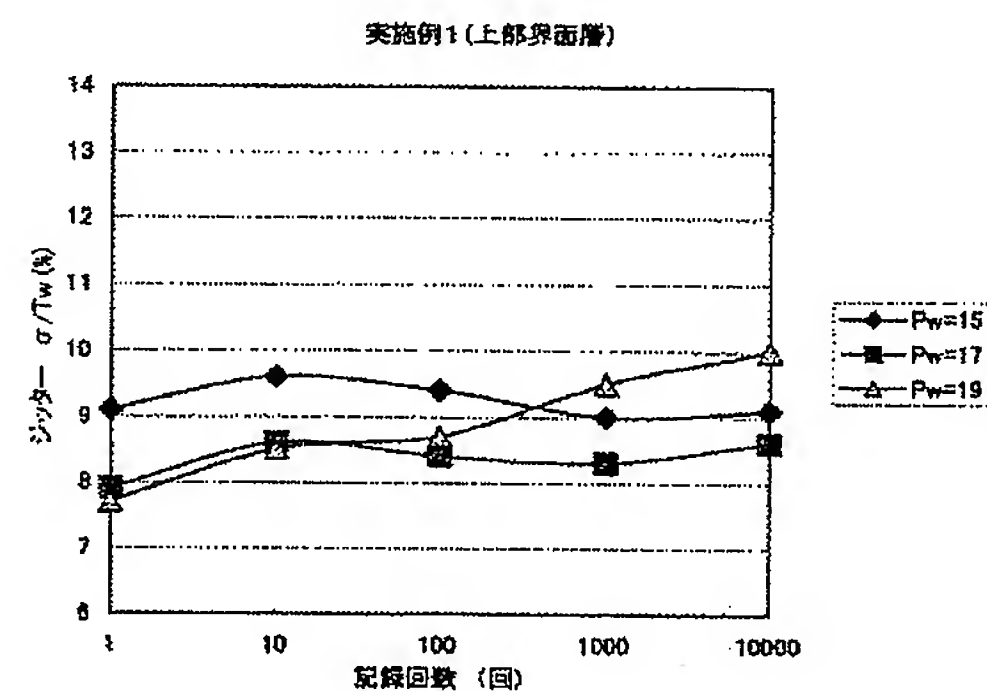
(57) 【要約】

【課題】 広い記録パワーマージンを持ち、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体の提供。

【解決手段】 (1) 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素(但し、Zrは除く)の酸化物からなる相変化型光記録媒体。

(2) 下部保護層と記録層との間に、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素(但し、Zrは除く)の酸化物からなる下部界面層を有する(1)記載の光記録媒体。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が、 Z_r の酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、 Z_r は除く）の酸化物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 2】

下部保護層と記録層との間に、 Z_r の酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、 Z_r は除く）の酸化物からなる下部界面層を有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

10

【請求項 3】

上部界面層又は下部界面層が、 Z_r の酸化物と、少なくとも周期律表の第3周期～第6周期の2族及び3族から選ばれる1種以上の元素の酸化物との固溶体を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 4】

上部界面層又は下部界面層が、周期律表の第3周期～第6周期の2族～5族及び12族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、 Z_r は除く）の酸化物を含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 5】

上部界面層又は下部界面層が、 Z_n の硫化物を含有することを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

20

【請求項 6】

Z_r の酸化物が Z_rO_2 であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】

Z_r の酸化物固溶体を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$[(Z_rO_2)^{1-\alpha}(X)_\alpha]^\beta(Z)^\gamma(ZnS)^\delta$
 $X: MgO, CaO, Sc_2O_3, Y_2O_3, CeO_2$ から選ばれる1種以上の元素の酸化物

30

$Z: TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, MgO, Ta_2O_5, ZnO$ から選ばれる1種以上の酸化物

$\alpha: 2 \sim 15$ (モル%)

$\beta: 40 \sim 100$ (モル%)

$\gamma: 0 \sim 60$ (モル%)

$\delta: 0 \sim 60$ (モル%)

$\beta + \gamma + \delta = 100$ (モル%)

【請求項 8】

上部界面層の膜厚が1～18nmであることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

40

【請求項 9】

下部界面層の膜厚が1～100nmであることを特徴とする請求項2～8の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 10】

上部保護層材料として、少なくともバルク状態の熱伝導率が10W/(m・K)以下の材料を用いることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 11】

上部保護層材料が ZnS と Si の酸化物の混合物からなることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項 12】

50

ZnSとSiの酸化物の混合物が下記式で表されることを特徴とする請求項1記載の相変化型光記録媒体。

$(\text{ZnS})_{100-\epsilon}(\text{SiO}_2)_\epsilon$ [$\epsilon: 10 \sim 100$ (モル%)]

【請求項13】

上部保護層の膜厚が2～20nmであることを特徴とする請求項1～12の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

【請求項14】

記録層が少なくともSb、Te、Geを含み、SbとTeの原子比率 $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Te})$ が、0.65～0.85、Geの含有量が2～7原子%であることを特徴とする請求項1～13の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

10

【請求項15】

記録層が、更に1～7原子%のIn又はGaを含有することを特徴とする請求項14記載の相変化型光記録媒体。

【請求項16】

記録層の膜厚が8～22nmであることを特徴とする請求項14又は15記載の相変化型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相変化型光記録媒体に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

半導体レーザービーム照射により情報の記録・再生及び消去可能な光記録媒体には、磁化の反転を行い記録消去する光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的相変化を利用し記録消去する相変化記録方式がある。後者は単一ビームによる繰り返し記録が可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることを特徴とし、コンピューター関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。

相変化型光記録媒体は基板上の記録層薄膜にレーザー光を照射することにより記録層を加熱し、記録層構造を結晶と非晶質間で相変化させることによりディスク反射率を変えて情報を記録・消去するものである。通常は全面が結晶化された状態を初期状態とし、そこに、非晶質マークと結晶スペースからなるデータを記録する。

30

【0003】

相変化型光ディスクに非晶質マークを記録する方法として通常使用されている方式を図1に示した。レーザーパワーを記録パワー P_w 、消去パワー P_e 、バイアスパワー P_b ($P_w > P_e > P_b$)の3値に変調して記録・消去を行う。マーク部では、 P_w と P_b からなるパルス列を照射する。 P_w により記録層は溶融し、その後 P_b に変調することにより急冷されるため、溶融領域は非晶質相となる。更に P_e に変調することにより、非晶質部の後端を結晶化し、所定の長さのマークを形成する。繰り返し記録する際には、既に記録されているトラック上に、同様に変調されたレーザーを照射することで、既に記録されている非晶質マークを結晶化して消去しながら同時に新しいマークを所定位置に形成する直接繰り返し記録が可能である。

40

【0004】

相変化型光記録媒体の最も簡単な構成としては、透明基板上に、下部保護層、記録層、上部保護層、反射層がこの順番、或いは、逆順に成膜されているもので、下部保護層側からレーザーを照射して記録再生を行う。上下の保護層としては通常、ZnSとSiO₂の混合物、記録層としてはAg、In、Ge、Sb、Te等からなる混合物、反射層としてはAl合金やAg合金が用いられる。Ag合金が用いられる場合には上部保護層と反射層との間に硫化防止層が設けられることもある。記録層の組成等に依っても異なるが、このような構成の光記録媒体に繰り返し記録を行うと、数百から数千回の繰り返し記録で次第にジッターが増大して使用に耐えられなくなってしまう。

50

【0005】

そこで、繰り返し記録耐久性を向上するために、記録層に接する保護層の一部又は全部に ZrO_2 を含む材料を用いることが提案されている。これらは、 ZrO_2 の優れた耐熱性・機械強度に注目したものである。しかし、 ZrO_2 を含む材料を記録層に接するような構成とするだけでは、広い記録パワー領域において十分な繰り返し記録耐久性を発揮することはできない。特に記録パワーが低い場合には十分低いジッターを得ることができない。

例えば特許文献1～4に開示された発明では、光学条件及び熱条件が最適化された構成とはなっていないので、広い記録パワーマージンで繰り返し記録耐久性がある光記録媒体を実現できない。 ZrO_2 を含む層の組成も本発明とは異なる。

また、特許文献5に開示された発明では、 ZrO_2 を含む層を記録層に接するように用いているが、下部保護層側の界面に限定されている。

【0006】

また、特許文献6には、記録層と反射層の間に、誘電体保護層及び光吸収性保護層を設けた情報記録媒体に係る発明が開示されている。しかし、この発明の目的は、記録層の非晶質状態と結晶状態との光吸収性の差を改善し高密度記録化に適した情報記録媒体を得ることであって、本発明とは全く異なる。また、実施例において光吸収性保護層の材料として用いている $ZnS-SiO_2-W$ は当然ながら光吸収性を有するものであり、本発明で界面層に用いている光吸収性が殆どない（従って特許文献6の発明に用いることはできない）酸化物からなる材料とは全く異なる。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-144085号公報

【特許文献2】

特開平8-180458号公報

【特許文献3】

特開2000-348380号公報

【特許文献4】

特開2000-182277号公報

【特許文献5】

特開平11-339314号公報

【特許文献6】

特開平8-96411号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、広い記録パワーマージンを持ち、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)～16)の発明によって解決される。

1) 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が、 Zr の酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、 Zr は除く）の酸化物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

2) 下部保護層と記録層との間に、 Zr の酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、 Zr は除く）の酸化物からなる下部界面層を有することを特徴とする1)記載の光記録媒体。

3) 上部界面層又は下部界面層が、 Zr の酸化物と、少なくとも周期律表の第3周期～第6周期の2族及び3族から選ばれる1種以上の元素の酸化物との固溶体を含有することを特徴とする1)又は2)記載の相変化型光記録媒体。

4) 上部界面層又は下部界面層が、周期律表の第3周期～第6周期の2族～5族及び12族～14族から選ばれる1種以上の元素(但し、Zrは除く)の酸化物を含有することを特徴とする1)～3)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

5) 上部界面層又は下部界面層が、Znの硫化物を含有することを特徴とする1)～4)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

6) Zrの酸化物がZrO₂であることを特徴とする1)～5)の何れかに記載の光記録媒体。

7) Zrの酸化物固溶体を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする1)～6)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$[(ZrO_2)^{1-\alpha}(X)_\alpha]^\beta(Z)^\gamma(ZnS)^\delta$ 10

X: MgO、CaO、Sc₂O₃、Y₂O₃、CeO₂から選ばれる1種以上の元素の酸化物

Z: TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、MgO、Ta₂O₅、ZnOから選ばれる1種以上の酸化物

α : 2～15 (モル%)

β : 40～100 (モル%)

γ : 0～60 (モル%)

δ : 0～60 (モル%)

$\beta + \gamma + \delta = 100$ (モル%)

8) 上部界面層の膜厚が1～18nmであることを特徴とする1)～7)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。 20

9) 下部界面層の膜厚が1～100nmであることを特徴とする2)～8)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

10) 上部保護層材料として、少なくともバルク状態の熱伝導率が10W/(m・K)以下の材料を用いることを特徴とする1)～9)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

11) 上部保護層材料がZnSとSiの酸化物の混合物からなることを特徴とする1)～10)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

12) ZnSとSiの酸化物の混合物が下記式で表されることを特徴とする11)記載の相変化型光記録媒体。

$(ZnS)^{100-\epsilon}(SiO_2)^\epsilon$ [ϵ : 10～100 (モル%)] 30

13) 上部保護層の膜厚が2～20nmであることを特徴とする1)～12)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

14) 記録層が少なくともSb、Te、Geを含み、SbとTeの原子比率Sb/(Sb+Te)が、0.65～0.85、Geの含有量が2～7原子%であることを特徴とする1)～13)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

15) 記録層が、更に1～7原子%のIn又はGaを含有することを特徴とする14)記載の相変化型光記録媒体。

16) 記録層の膜厚が8～22nmであることを特徴とする14)又は15)記載の相変化型光記録媒体。

【0010】 40

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明は、少なくとも下部保護層/記録層/上部保護層/反射層をこの順又は逆順に有する相変化型光記録媒体において、記録層と上部保護層との間に、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素(但し、Zrは除く)の酸化物からなる上部界面層を設けることを特徴とする。なお、本発明における「族」の表記は、IUPAC無機化学命名法改訂版(1989)によるものとする。

この構成により、記録のパワーマージンが広く、繰り返し記録耐久性に優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。

更に、下部保護層と記録層との間に、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素(但し、Zrは除く)の酸化物からなる下部界 50

面層を設けた構成にしても良く、上部界面層及び／又は下部界面層を構成する酸化物の組成を工夫したり、界面層以外の他の層構成を工夫すること、例えば上部保護層として、少なくともバルクの熱伝導率が $10\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以下の材料を用いることなどによって、一層優れた相変化型光記録媒体を得ることができる。

【0011】

繰り返し記録耐久性を向上させるためには、結晶－非晶質間の相転移を繰り返し速やかに行う必要がある。繰り返し記録によりジッターが上昇してしまう場合、マーク間及び短マークの反射率が低下する現象が見られる。これは、繰り返し記録の際、消去、即ち結晶化がうまく行われず、一部初期の結晶状態に戻らない反射率の低い部分が蓄積されていったためと推測される。

10

本発明の構成とすることにより、繰り返し記録によってもマーク間や短マークにおける反射率の低下は見られなくなり、ジッターの上昇が抑えられる。これは、 Z_r の酸化物を含む層に核形成促進効果があり、比較的低温における結晶化を促進しているためと推測される。

【0012】

結晶化は結晶核の生成と結晶成長の2つのプロセスを経て進行するが、 S_b と T_e の原子比が3:1付近の S_b － T_e 二元系を母層とした材料の場合は、記録・消去の際、均一核生成は殆ど起らず、非晶質部は、結晶部との界面からの結晶成長によって結晶化が進行する。図2に非晶質マークにレーザーが照射され、結晶部との界面から結晶成長が進行し、結晶化していく様子を模式的に示した。

20

図3には温度と結晶成長速度の関係を示した。図3から分るように結晶成長が高速で進行するのは融点直下の特定の温度範囲である。従って、マークの端が結晶成長が高速で進行できる温度に達しなかった場合には、結晶成長の進行が遅いために消し残りが生じてしまう。

【0013】

ビームが照射されたとき、結晶成長が高速で進行する温度以上になる領域がマークの幅に対して十分大きければ、マークの端部から高速に結晶化が進行するが、マークの幅と同程度であると、マークの太さが均一でなく一部太くなってしまっている場合や、記録ビームのトラッキングが中心部から少しずれてしまった場合に、必ずしもマークの端の全てが結晶成長が高速に進行する温度にはならないことがあるため、消し残りが生じてしまうことになる。

30

上記 Z_r の酸化物などからなる界面層を用いた場合には、結晶核生成が促進されるために、マークの端の温度が低めで結晶成長速度が十分速くない場合でもマーク内部に結晶核が生成され、結晶核からの結晶成長により結晶化が進行するので、消し残りが生じ難くなり、繰り返し記録耐久性が向上していると推測される。

【0014】

上記 Z_r の酸化物などからなる界面層を用いた場合に、何故、結晶核形成が促進されるのかは明らかでないが、結晶核形成が促進されていることは以下のような実験で確認できる。即ち、マークを記録した光記録媒体を一定線速で回転させ、再生パワーよりやや高めのパワーを連続的に照射する。これによりマーク部は $100\sim 200^\circ\text{C}$ 程度でアニールされた状態になり、マーク内部に結晶核が生成し結晶化していく。再生パワーよりやや高めのパワーを連続照射しながら、ジッターをモニターすると、マークが結晶化していく様子はジッターの上昇として計測できる。

40

【0015】

基板上に下部保護層／記録層／上部保護層／反射層を順に積層した光記録媒体を標準層構成とし、下部保護層と記録層との間に界面層を厚さ 2 nm 程度挿入した層構成の光記録媒体とジッターの上昇の様子を比較する。界面層を挿入した分、下部保護層の膜厚を減らし、反射率等の光学特性は同じになるようにする。上部保護層側ではなく下部界面層側に界面層を挿入するのは、上部保護層側へ挿入すると、 2 nm 程度の膜厚の界面層でも、例えば光学特性を同じにしたとしても温度が変わってしまうが、下部保護層側へ挿入した場合に

50

は、光学特性さえ同じであれば、温度には殆ど影響しないからである。記録層で吸収した熱は、殆どが反射層のある上部保護層側へ拡散するため、上部保護層側の熱拡散の条件を同じにしないと温度が変わってしまい、同一温度での核形成の比較ができなくなってしまう。

【0016】

このような比較を行ったときのジッターの上昇の様子を図15に示す。照射パワーは1.4 mW、回転線速は3.5 m/sである。図から界面層を設けた場合の方がジッターの上昇が速く起こっており、核形成が促進されていることが確認できる。

上述したように、光吸収により記録層で発生した熱は主に反射層へ拡散し、冷却が行われる。従って、記録層の膜厚方向では上部保護層側から冷却され、結晶化が始まる。このため、上部保護層側に結晶核生成促進効果のある界面相を設けると効果的に結晶化が促進される。更に、下部保護層側にも界面相を設けることにより、結晶化が一層促進されるので、繰り返し記録耐久性は一層向上する。

【0017】

Zrの酸化物の代表例は ZrO_2 である。 ZrO_2 は波長660 nmにおける屈折率が2.2程度と十分に高く吸収は殆どない。光学的にはZnSと SiO_2 の混合物と類似の性質を示すことから、界面層として用いるだけではなく、上部保護層を全て ZrO_2 を含む層とする構成も考えられる。しかし、これだけでは後述する比較例に示すように低パワー側の記録特性が劣化してしまう。この理由として、 ZrO_2 を含む層の熱伝導率がZnS- SiO_2 に比べて大きく、記録層の温度が上がらないためと考えられる。そこで、この欠点を、 ZrO_2 を含む層の膜厚を厚くすることにより補おうと試みたが、ジッターが全体的に劣化してしまい、記録層と反射層の間に ZrO_2 を含む混合物からなる層のみを設けて、広いパワー領域で良好な特性を得ることは非常に困難であった。

【0018】

バルク状態で種々の熱伝導率を持つ、表1に示した酸化物や窒化物を、 ZrO_2 を含む材料からなる上部界面層と反射層との間に上部保護層として形成して確認したところ、 SiO_2 や、(ZnS)80モル% (SiO_2)20モル%の材料を上部保護層として用いた場合に低パワー側の記録特性を劣化させない効果があることが分った。これらは比較的熱伝導率が小さく、何れも $10 W / (m \cdot K)$ 以下である。薄膜の熱伝導率を測定することは困難であるが、バルク状態の熱伝導率の特性がある程度反映されると考えられる。但し、 ZrO_2 を含む材料のように、バルクの熱伝導率は $10 W / (m \cdot K)$ 以下であっても不十分な場合もあり、形成された薄膜の構造等の違いにより、バルク状態の熱伝導率の関係が全てそのまま適用できる訳ではないことに注意が必要である。

以上のように、記録層と反射層との間に、記録層に接するように ZrO_2 を含む層を設け、更に、少なくともバルクの熱伝導率が $10 W / (m \cdot K)$ 以下の上部保護層を設けた構成とすることにより、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた相変化光記録媒体を形成することができる。

【0019】

【表1】

(表中の熱伝導率の値はバルクの文献値、或いは実測値)

材 料	熱伝導率 [W/(m・K)]
Al_2O_3	26
MgO	42
AlN	320
SiC	45~270
Si	148
CdS	30
ZnS	27
$(ZrO_2-3\%Y_2O_3)$	5.1
$(ZrO_2-3\%Y_2O_3)_{80}$ $(TiO_2)_{20}$	1.9
$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$	8.6
SiO_2	1.5

10

【0020】

次に、Zrの酸化物及びこれと組み合わせる他の酸化物の物性及び組成について説明する。

20

Zrの酸化物の代表例である ZrO_2 は、室温では単斜晶であるが、約1000℃前後で正方晶へ、更に、2370℃で立方晶へと相転移することが知られている。特に、1000℃前後の相転移は大きな体積変化(4.0~7.4%)を伴うため、記録中に大きな体積変化により膜剥がれ等を起こしてしまう可能性もある。また、スパッタリングターゲットの作成中に割れてしまうという問題も引き起こす。そこで低原子価酸化物を作る周期律表の第3周期~第6周期の2A族及び3A族から選ばれる1種以上の酸化物を ZrO_2 に固溶し、部分安定化ジルコニア、或いは安定化ジルコニアとする。これにより、部分的又は全体的に ZrO_2 の最高温相である立方晶が室温まで安定相として存在することができ、相転移による大きな体積変化が回避され、ターゲット作成中の割れ、或いは、光記録媒体の膜剥がれを防止できる。 ZrO_2 に固溶させる周期律表の第3周期~第6周期の2A族及び3A族の酸化物の好ましい具体例としては、MgO、CaO、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 が挙げられる。固溶させる量は、酸化物の種類によっても異なるが、およそ ZrO_2 に対し2~15モル% ($\alpha=2\sim15$)、より好ましくは、3~10モル%である。

30

【0021】

更に、周期律表の第3周期~第6周期の2族~14族から選ばれる1種以上の元素、より好ましくは第3周期~第6周期の2族~5族及び12族~14族から選ばれる1種以上の元素の酸化物を混合しても良く、特に、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、 Ta_2O_5 、ZnOが好ましい(ここで、MgOは、前記固溶させるMgOとは別に混合させるものである)。これは、上記のように ZrO_2 にMgO、CaO、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 を適量固溶し部分安定化ジルコニア、或いは、安定化ジルコニアとしただけでは、核形成促進効果が大きいため、繰り返し記録における結晶化促進効果が得られる反面、80℃程度の高温における非晶質マークの保存安定性が損なわれてしまうためである。 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、 Ta_2O_5 、ZnO等を混合することにより、結晶化促進効果はやや劣るものの、保存安定性には有利になる。

40

【0022】

上記酸化物を混合させる割合は、記録層自身の保存安定性とも関連してくる。記録層の保存安定性が良く、 ZrO_2 にMgO、CaO、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 を適量固溶し部分安定化ジルコニア、或いは、安定化ジルコニアとしただけの材料を用いても特に問題が無い場合もある。しかし、記録層の保存安定性がそれ程よくない場合には、前記酸

50

化物をある程度混合させるが、混合割合が60モル%を越えると ZrO_2 の結晶化促進効果が明確ではなくなるので、上限は60モル%とする ($\gamma = 0 \sim 60$)。より好ましくは10~40モル%である。

更にZnの硫化物であるZnSを混合しても良い。 ZrO_2 は成膜速度が遅く、膜厚を厚くしたい場合には時間がかかり過ぎて基板変形を起したり、タクトが長くなりコスト高になってしまう。一方、ZnSは ZrO_2 に比べると10倍以上の速度で成膜が可能であり、これを混合することによって ZrO_2 の成膜速度も速くすることができる。但し、60モル%を越えると ZrO_2 の結晶化促進効果が明確ではなくなるので、上限は60モル% ($\delta = 0 \sim 60$)、より好ましくは20モル%以下とする。

なお、 ZrO_2 の特性を活かすためには、 ZrO_2 にMgO、CaO、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 を適量固溶し部分安定化ジルコニア、或いは、安定化ジルコニアを少なくとも40モル% ($\beta = 40 \sim 100$)、より好ましくは60モル%以上含有させる必要がある。

【0023】

ZrO_2 を含む層の膜厚は、1nmより薄いと効果が明確でないため、1nm以上とする。上部界面層として用いる場合は上限を18nm、より好ましくは2~14nmとする。これより厚くなると記録層の到達温度が不足している分を上部保護層で補う場合に、反射層と記録層との間の上部界面層と上部保護層の合計膜厚が厚くなってしまい、反射率が低くなり過ぎてしまう。下部界面層として用いる場合には、光学特性のみを考慮すればよいが、100nmより厚いと成膜効率が悪く、膜の応力に起因する膜剥がれも起り易くなるので、100nm以下、より好ましくは2~20nmとする。

【0024】

上部保護層材料としては前述したように、少なくともバルクの反射率が $10W/(m \cdot K)$ 以下の材料を用いるが、中でもZnSと SiO_2 の混合物は低パワー側の記録特性を良好にする効果が大い。ZnSは屈折率nが大きいので光学的な調整効果が大きく、また、成膜速度も速いという利点があるが、単体では熱伝導率が大きく低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られないため、熱伝導率の小さい SiO_2 を混合して用いる。 SiO_2 は10モル%以上混合すれば、低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。また、 SiO_2 は単体で用いてもよい ($\epsilon : 10 \sim 100$)。 SiO_2 は屈折率nがZnS程は大きくないが、熱伝導率が小さいので低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。また、Sを含まないため、反射層としてAg又はAg合金を用いた場合でも上部保護層と反射層との間に硫化防止層を設ける必要がない。

上部保護層の膜厚は、2nm以上とすることで低パワー側の記録特性を良好にする効果が得られる。上限は上部界面層との兼ね合いで決まるが、20nmより厚くすると冷却速度が遅くなり過ぎて、特に高線速で記録する場合には良好な記録が行えなくなり、また、再生光により劣化し易くなってしまうので、20nm以下とする。

【0025】

次に、記録層について説明する。

ここでは、記録層として原子比が3:1近傍のSb-Teを母相とした材料について詳しく説明するが、モル比が2:1のGeTe-Sb₂Te₃の混合物を母相とした記録層にも適用できる。

記録・消去の際の結晶化は、前者の場合は非晶質との界面からの結晶成長により進行し、後者の場合は非晶質中の均一核形成により進行する。どちらの場合でも、界面相として ZrO_2 を含む材料を用いることにより核生成が促進されるので、消し残りが生じ難くなり、繰り返し記録耐久性は向上する。

【0026】

SbとTeの原子比が3:1近傍のSb-Teは繰り返し記録特性に優れた相変化記録材料である。SbとTeの配合比を変えることにより、結晶化速度を調整することが可能であり、Sbの比率を高くすると結晶化速度を速くすることができる。本発明者らの実験によれば、Sbが65原子%以上であれば、少なくともCDの1Xの線速 ($1.2m/s$)

で記録が可能である。S bがこれよりも少ないと、1.2 m/sでも繰り返し記録によるジッターの上昇が大きく、良好な記録を行えなかった。S b比を高くしていくにつれて、結晶化速度も速くなり、より高線速で良好な記録が可能になっていく。評価装置等の制約により、どの程度の線速まで良好な記録が可能であるかの上限は確定できていないが、少なくともDVD 5倍速(17.5 m/s)までは繰り返し記録が可能である。しかし、S bが85原子%を越えると結晶化速度の上昇率が急激になり、非晶質マークの形成が殆どできなくなってしまった。従って、S b-T e二元系におけるS bの比率は65原子%以上、85原子%以下とすることが好ましい。

【0027】

しかし、S b-T eの二元系だけでは非晶質相の安定性が悪く、例えば、70~80℃程度の高温環境下では50時間以内に非晶質マークが結晶化してしまうという問題がある。そのため非晶質相の安定性を高められるような第3元素を1種類以上添加して用いる。このような第3元素としては、G eが有効であり、少量の添加でも保存信頼性を飛躍的に向上できる。添加量は2原子%以上であれば、DVD 2倍速相当以上の結晶化速度の速い記録層においても非晶質安定性を向上させる効果が期待できる。添加量が増える程その効果は高くなるものの、特に結晶化速度が速く、高線速記録に適した記録層の場合、添加量が多すぎると、記録感度及び繰り返し記録特性の低下を招くため、多くても7原子%以下とすることが望ましい。

【0028】

更に、I n又はG aを添加すると、結晶化速度を速くし、かつ、結晶化温度を上げることにより保存安定性を向上させることができる。

前述したG eは保存安定性向上に効果的ではあるが、結晶化速度を遅くしてしまうため、一定の結晶化速度を確保するためにはG eの添加に伴い、S b比率を高くする必要がある。しかし、S b比率が高くなると記録感度が低下する傾向がある。

これに対し、I nやG aを添加すれば、S b比率を高くせずに結晶化速度を速くすることができ、記録感度に優れた記録層とすることができる。I nやG aの添加量は、1原子%より少ないと効果が明確でなく、多すぎると繰り返し記録特性及び再生光安定性が低下してしまうため7原子%以下とすることが望ましい。

【0029】

その他に、結晶化速度の調整等の目的でA g、B i、C、C a、C r、C u、D y、M g、M n、S e、S i、S n等を添加しても良い。

以上のように、少なくともG e、I n又はG a、S b、T eを適切に組み合わせて用いることにより所望の記録線速において繰り返し記録特性、記録感度、保存安定性に優れた記録層を形成することができる。

記録層の膜厚は、8 nmより薄いと変調度が小さく、また、再生光安定性も低下してしまうため8 nm以上とし、22 nmより厚いと繰り返し記録によるジッターの上昇が大きい。ため、22 nm以下とする。

【0030】

反射層としては従来A lを主成分とした合金が使用されている。A lは反射率が高く、熱伝導率も高いことに加え、ディスク化した場合の経時安定性にも優れている。しかし、記録層材料の結晶化速度が速い場合には、反射層として従来よく使用されているA l合金を用いたディスクでは、記録マークが細くなり易く、十分な変調度を有する記録を行うことは困難な場合があった。この理由としては、結晶化速度が速いと記録時に熔融領域の再結晶化領域が大きくなってしまい、形成される非晶質領域が小さくなってしまふことが挙げられる。

再結晶化領域を小さくするためには、上部保護層を薄くして急冷構造とすればよいが、単純に上部保護層を薄くしただけでは、記録層が十分に昇温されず、熔融領域が小さくなってしまふため、再結晶化領域を小さくできたとしても、結局、形成される非晶質領域は小さくなってしまふ。

【0031】

しかし、波長 650～670 nm における屈折率 ($n + ik$) の n 、 k が共に Al より小さい金属を反射層に用いると、記録層の吸収率は向上し、変調度も大きくすることができる。

n 、 k が共に Al より小さい金属としては Au、Ag、Cu、及びそれらを主成分とした合金が挙げられる。ここで、主成分とするとは、90 原子%以上含有することを意味し、好ましくは 95 原子%以上である。

これらの純金属について、 $\lambda = 660$ nm におけるスパッタ膜の屈折率の実測値、及び、熱伝導率の文献値 (バルク) の値を表 2 に示す。

【表 2】

	n	K	熱伝導率 [W/(m·K)]
Au	0.15	3.5	315
Ag	0.1	4.1	427
Cu	0.25	2.9	398
Al	1.3	6.5	237

10

【0032】

表 2 より、Au、Ag、Cu は、何れも Al より熱伝導率が高いことが分る。従って、これらを反射層として用いると、記録層の光吸収率を向上させ、記録層の温度を上昇させて溶融領域を大きくする効果があると同時に、冷却速度も向上させるため冷却時の再結晶化領域が小さくなり、Al 合金を用いた場合よりも大きな非晶質領域を形成することが可能になる。

20

記録マークの変調度は光学的な変調度とマークの大きさによって決まり、光学的な変調度が大きくマークが大きい程大きくなる。従って、記録層として、結晶化速度が速い材料を用いて、高線速記録を行う場合でも、上記反射層を用いれば、吸収率が大きく冷却速度が速いことから大きな記録マークが形成でき、また、結晶と非晶質の反射率差も大きいことから変調度の大きい記録が可能になる。

【0033】

Au、Ag、Cu、及びそれらを主成分とする合金の中でも、特に、Ag 及び Ag 合金は比較的安価であり、また、同様に安価な Cu 及び Cu 合金に比べて酸化し難いため、経時安定性に優れた媒体を形成することができ、反射層として好ましい。但し、硫化には弱いいため、上部保護層に S を含むような材料を用いる場合には、硫化防止層が必要となる。硫化防止層は、3 nm 以上の厚さがあれば、スパッタにより形成された膜はほぼ均一になり、硫化防止機能を発揮する。これより薄いと、部分的に欠陥を生じる確率が急に高くなってしまう。

30

【0034】

硫化防止層の材料に要求される性質としては、S を含まないこと、S を透過しないこと等が挙げられる。

本発明者らが、種々の酸化膜や窒化膜等を硫化防止層として形成し、記録特性や保存信頼性の評価を行ったところ、SiC、Si、又はそれらの何れかを主成分とする材料が硫化防止層として優れた機能を持つことが分った。ここで、主成分とするとは、材料中に SiC 又は Si を 90 モル%以上含有することを意味し、好ましくは 95 モル%以上である。反射層の膜厚は 90 nm 以上であれば透過光が殆どなくなり、光を効率的に利用できるもので、90 nm 以上とする。膜厚は厚い程冷却速度が速くなり、結晶化速度の速い記録層を使用する場合には有利であるが、200 nm 以下で冷却速度は飽和し、200 nm より厚くしても記録特性に変化がなく、成膜に時間がかかるだけなので、200 nm 以下とすることが好ましい。

40

【0035】

下部保護層は耐熱性の保護膜としての役割の他に、光学的特性を調整する役割を担う。膜厚は 40 nm より薄いと耐熱性が悪く、繰り返し記録によるジッター上昇が大きくなって

50

しまうため40 nm以上とする。また、220 nmより厚いと成膜効率が悪く、膜の応力に起因する膜剥がれ等も起り易くなるため好ましくない。よって、40～220 nmの範囲内、より好ましくは40～80 nmの範囲内で、反射率及び変調度が大きく取れるような膜厚を選ぶ。

下部界面層を使用する場合には、下部界面層の分だけ、下部保護層の膜厚を減らすなど、全体で光学特性を満足するように調整する。

【0036】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、何れの実施例及び比較例の場合も、直径12 cm、厚さ0.6 mm、トラックピッチ0.74 μ mの案内溝付きポリカーボネートディスク基板上に下部保護層、(下部界面層)、記録層、上部界面層、上部保護層、硫化防止層、反射層をこの順にスパッタにより成膜し、更に、反射層上にスピコートで形成された有機保護膜を介して、直径12 cm、厚さ0.6 mmのポリカーボネートディスクを接着したものを、大口径LDにより初期結晶化して試料として用いた。

評価は、基板側から波長660 nm、NA0.65のレーザー光を照射し、線密度0.267 μ m/bit、EFM+変調方式でランダムパターンを繰り返し記録することにより行った。

【0037】

実施例1

下部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚65 nm、記録層としてAg₁In₃Sb₇Te₂Ge₄を膜厚15 nm、上部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)80モル%(TiO₂)20モル%を膜厚2 nm、上部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚10 nm、硫化防止層としてSiを膜厚4 nm、反射層としてAgを膜厚140 nm形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図4に線速14 m/s、Pw=15 mW、17 mW、19 mW、Pe=4.4～5.6 mW、Pb=0.1 mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0038】

実施例2

上部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)40モル%(TiO₂)40モル%(SiO₂)20モル%を膜厚2 nm形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図5に線速14 m/s、Pw=15 mW、17 mW、19 mW、Pe=4.4～5.6 mW、Pb=0.1 mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0039】

実施例3

記録層としてSb₇Te₂Ge₄を膜厚15 nm形成した点以外は実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図6に線速14 m/s、Pw=15 mW、17 mW、19 mW、Pe=4.4～5.6 mW、Pb=0.1 mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0040】

実施例4

下部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚63nm、下部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)40モル%(TiO₂)40モル%(SiO₂)20モル%を膜厚2nm、記録層としてAg₁In₃Sb₇Te₂₀Ge₄を膜厚15nm、上部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)80モル%(TiO₂)20モル%を膜厚2nm、上部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚10nm、硫化防止層としてSiを膜厚4nm、反射層としてAgを膜厚140nm形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図7に線速14m/s、Pw=15mW、17mW、19mW、Pe=4.4~5.6mW、Pb=0.1mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0041】

比較例1

上部界面層を設けず、上部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚12nm形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図8に線速14m/s、Pw=15mW、17mW、19mW、Pe=4.4~5.6mW、Pb=0.1mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、Pw=15mWと17mWの場合は、繰り返し記録10000回までジッターが10%以下であるが、Pw=19mWの場合は、100回を越えると10%を越えてしまった。Pw=19mWの場合には繰り返し記録によって1%程度の反射率低下も見られた。

【0042】

実施例5

上部界面層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)80モル%(TiO₂)20モル%を膜厚14nm、上部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚6nm形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図9に線速14m/s、Pw=15mW、17mW、19mW、Pe=4.4~5.6mW、Pb=0.1mWで、10000回まで繰り返し記録した場合のジッター(data to clockジッター、クロストークなし)の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは10%以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

【0043】

比較例2~3

下部保護層として(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%を膜厚65nm、記録層としてAg₁In₃Sb₇Te₂₀Ge₄を膜厚15nm、上部保護層として(ZrO₂-3モル%Y₂O₃)80モル%(TiO₂)20モル%を膜厚16nm(比較例2)、或いは膜厚18nm(比較例3)、反射層としてAgを膜厚140nm形成したディスクを初期結晶化した後、繰り返し記録特性を評価した。

図10、図11に、それぞれ比較例2、比較例3のディスクに対し、線速14m/s、P

$w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、 10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター（data to clockジッター、クロストークなし）の変化の様子を示した。

図10から分るように、比較例2の場合は、 $P_w = 17 \text{ mW}$ 、 19 mW と高パワー側では良好な繰り返し記録特性が得られたが、 $P_w = 15 \text{ mW}$ では初回から良好な特性が得られなかった。

また、上部保護層の膜厚を厚くして記録層の到達温度を上げ、低パワー側の記録特性も良くしようとしたのが比較例3であるが、図11から分るように、全体的にジッターが上昇してしまい、低パワー側の特性の改善効果も見られなかった。

【0044】

10

実施例6

上部界面層として（ $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ モル\% Y}_2\text{O}_3$ ） 80 モル\% （ TiO_2 ） 20 モル\% を膜厚 6 nm 、上部保護層として SiO_2 を膜厚 8 nm 形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図12に線速 14 m/s 、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、 10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター（data to clockジッター、クロストークなし）の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10% 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

20

【0045】

実施例7

上部界面層として（ $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ モル\% MgO}$ ） 80 モル\% （ TiO_2 ） 20 モル\% を膜厚 2 nm 形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図13に線速 14 m/s 、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、 10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター（data to clockジッター、クロストークなし）の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10% 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

30

【0046】

実施例8

上部界面層として（ $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ モル\% MgO}$ ） 80 モル\% （ Al_2O_3 ） 20 モル\% を膜厚 2 nm 形成した点以外は、実施例1と全く同様にしてディスクを作成し、繰り返し記録特性を評価した。

図14に線速 14 m/s 、 $P_w = 15 \text{ mW}$ 、 17 mW 、 19 mW 、 $P_e = 4.4 \sim 5.6 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.1 \text{ mW}$ で、 10000 回まで繰り返し記録した場合のジッター（data to clockジッター、クロストークなし）の変化の様子を示した。

図から分るように、何れもジッターは 10% 以下であり、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を得ることができた。繰り返し記録による反射率低下も見られなかった。

40

【0047】

【発明の効果】

本発明1～12によれば、広いパワー領域で繰り返し記録耐久性に優れた光記録媒体を提供できる。

本発明13～16によれば、少なくとも CD1X （ 1.2 m/s ）～ DVD5X （ 17.5 m/s ）までの広い線速領域で良好な繰り返し記録特性、保存安定性を有する優れた光記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】相変化型光ディスクに非晶質マークを記録する方法として通常使用されている方式を示す図。

【図2】非晶質マークにレーザーが照射され、結晶部との界面から結晶成長が進行し、結晶化していく様子を模式的に示す図。

【図3】温度と結晶成長速度の関係を示す図。

【図4】実施例1の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図5】実施例2の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図6】実施例3の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。 10

【図7】実施例4の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図8】比較例1の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図9】実施例5の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図10】比較例2の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図11】比較例3の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。 20

【図12】実施例6の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図13】実施例7の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図14】実施例8の光記録媒体に対し、10000回まで繰り返し記録した場合のジッターの変化の様子を示す図。

【図15】界面層がある場合とない場合のジッターの上昇の様子を比較した結果を示す図。

【符号の説明】

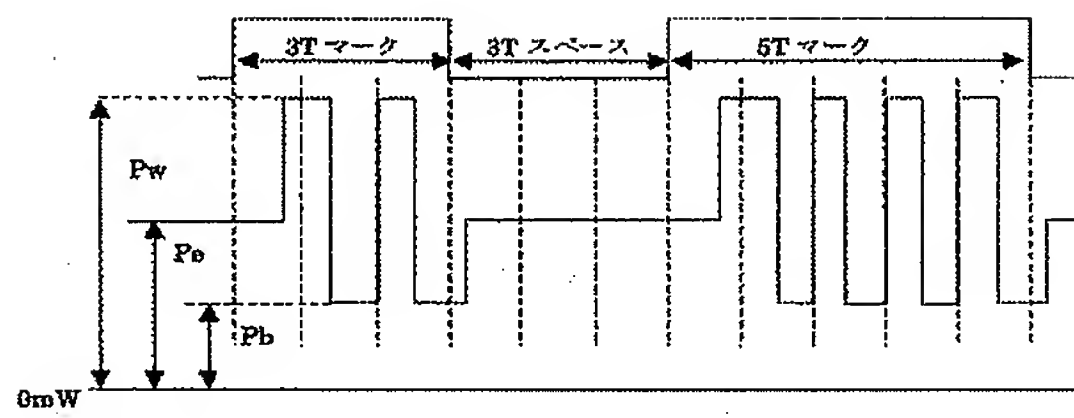
P_w 記録パワー

P_e 消去パワー

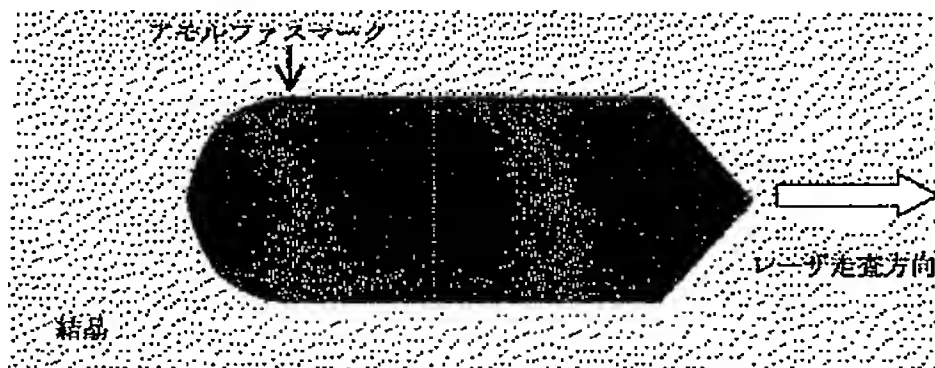
P_b バイアスパワー

T 基準クロック

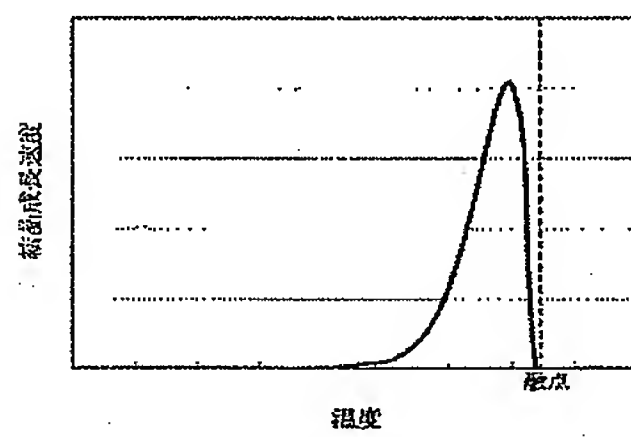
【図 1】



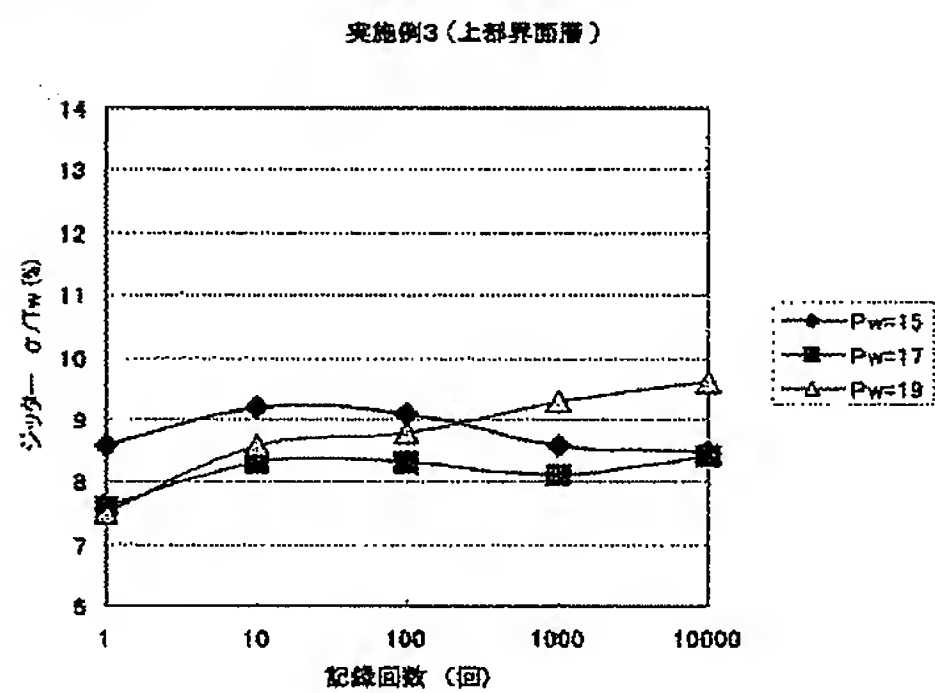
【図 2】



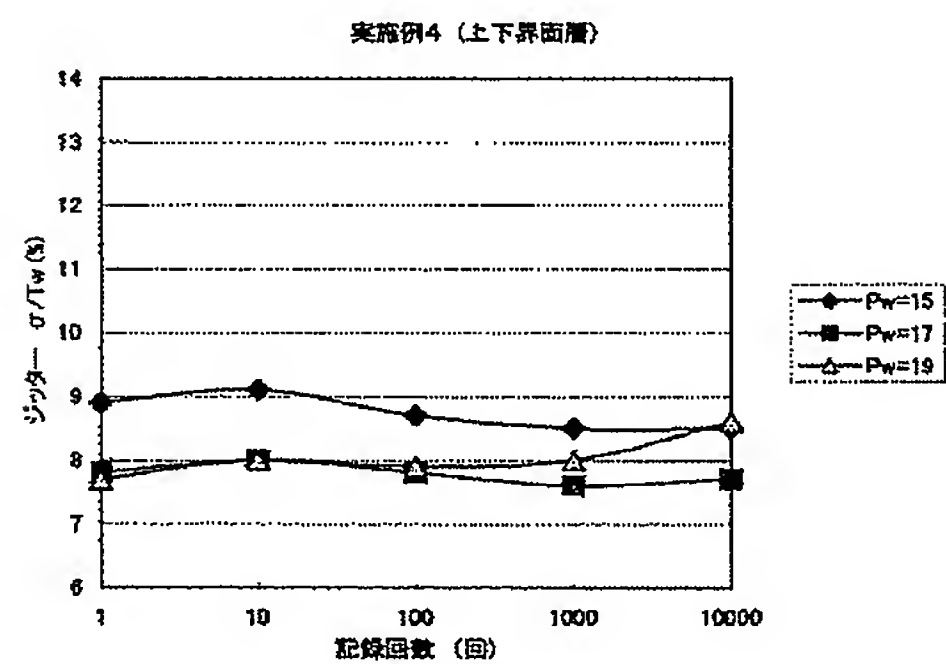
【図 3】



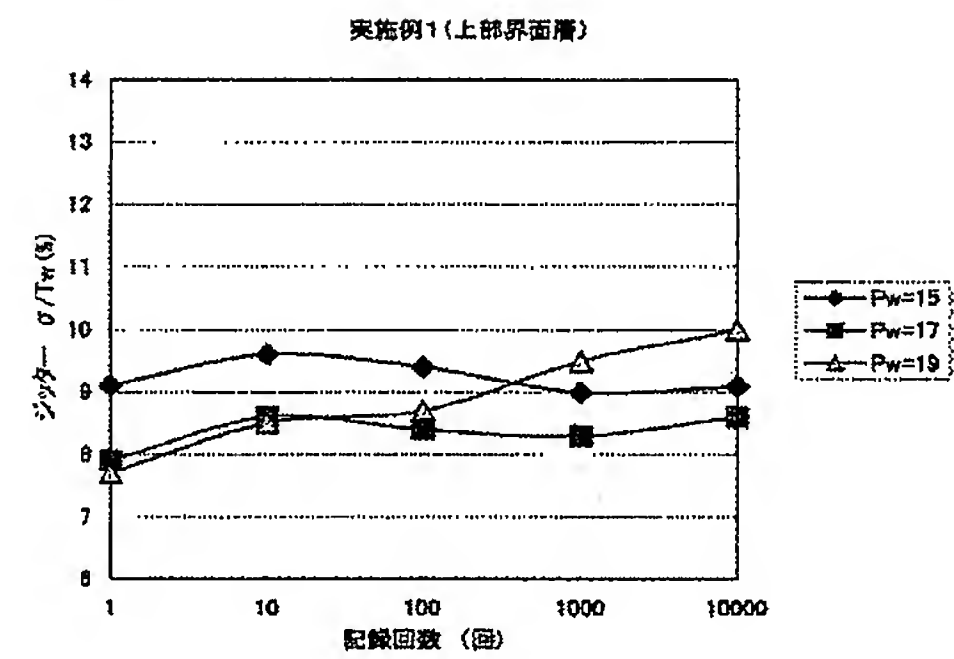
【図 6】



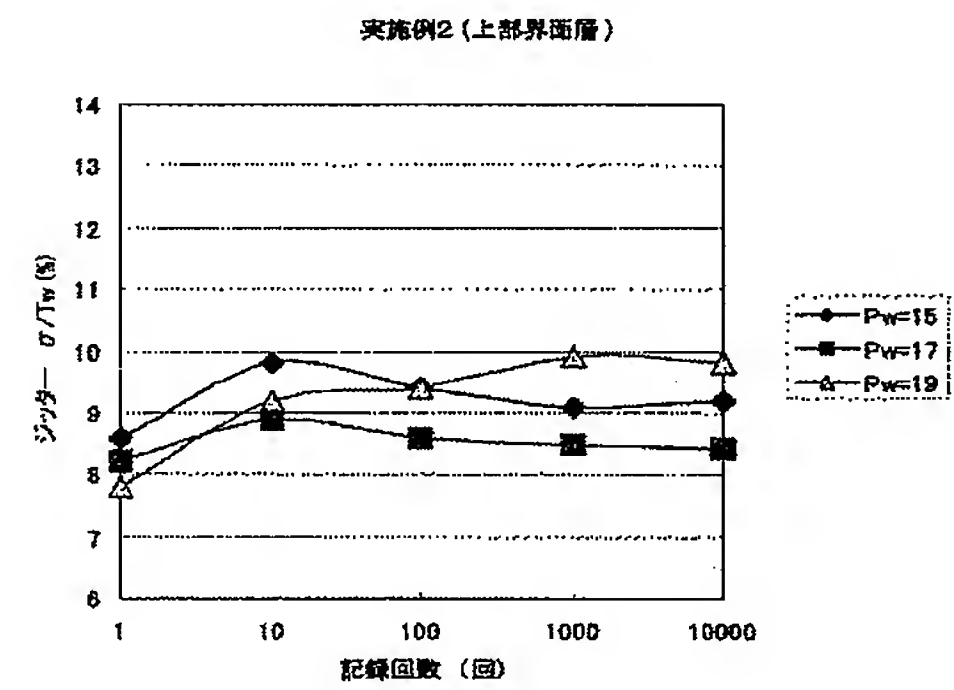
【図 7】



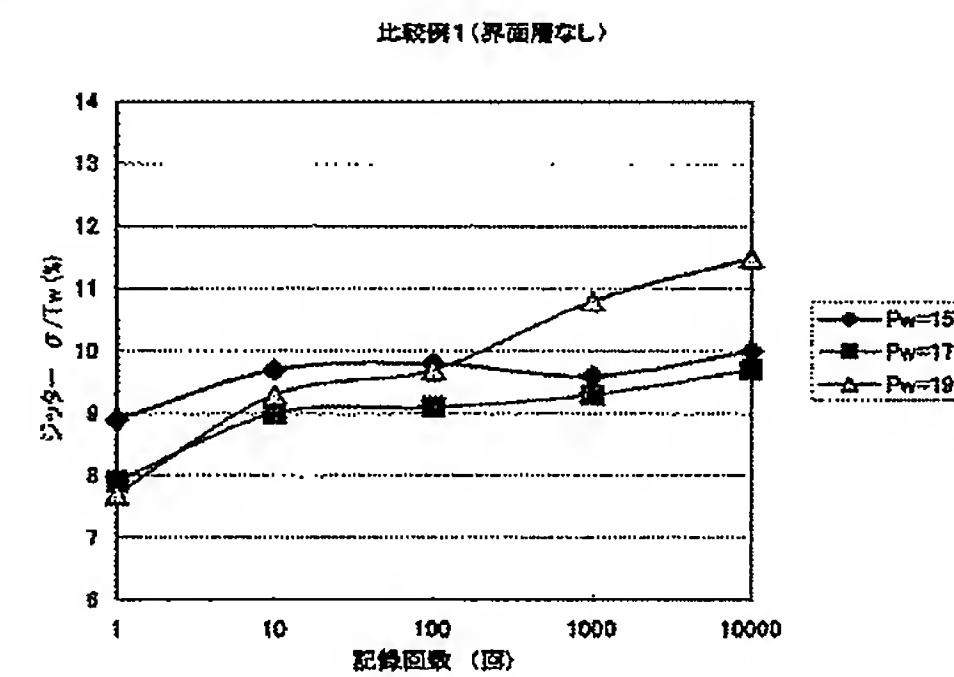
【図 4】



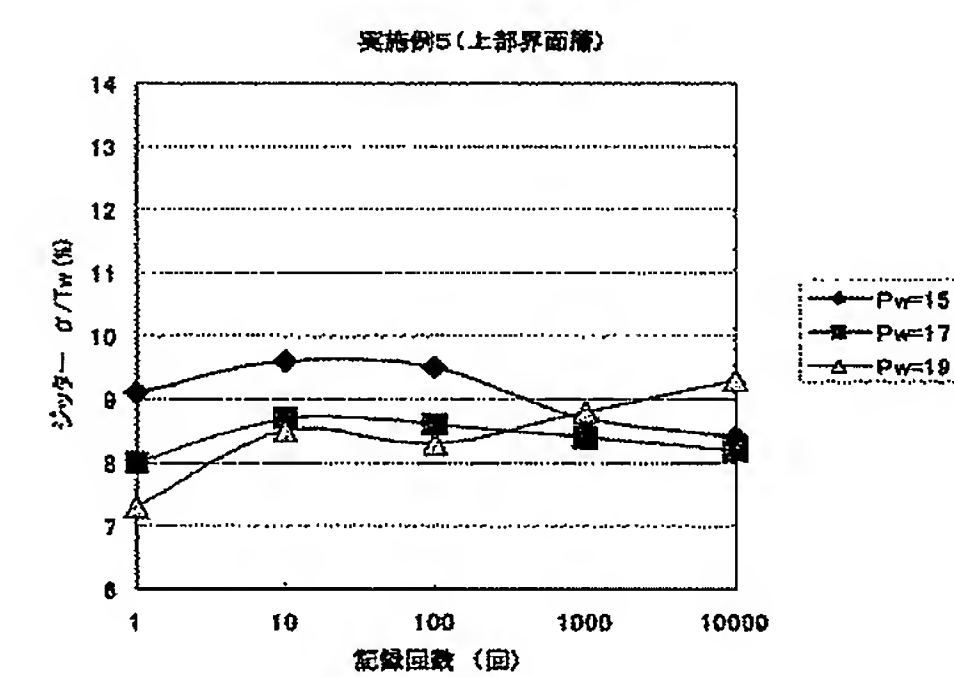
【図 5】



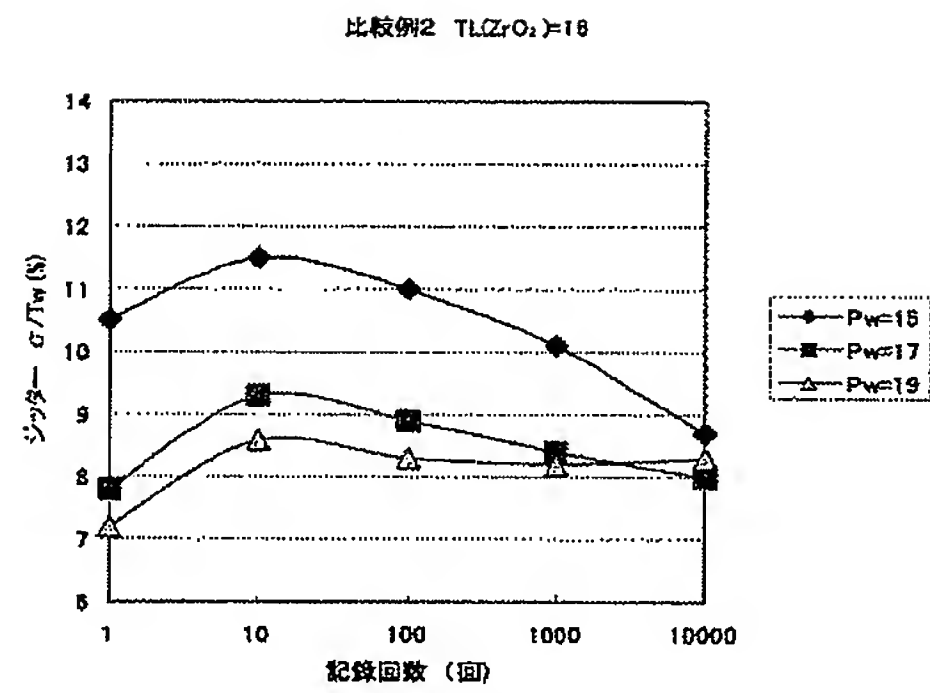
【図 8】



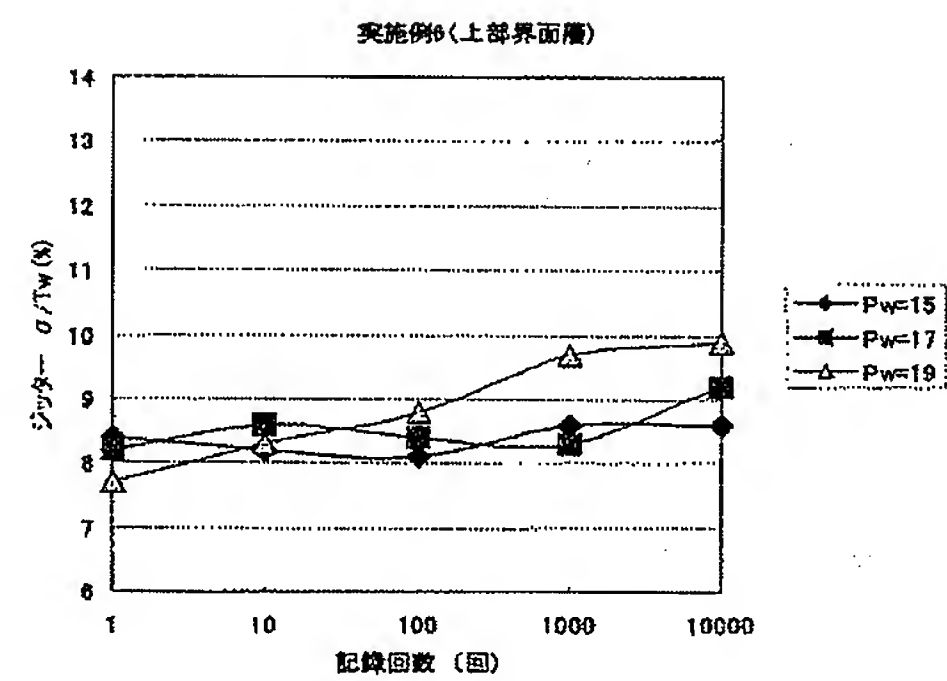
【図 9】



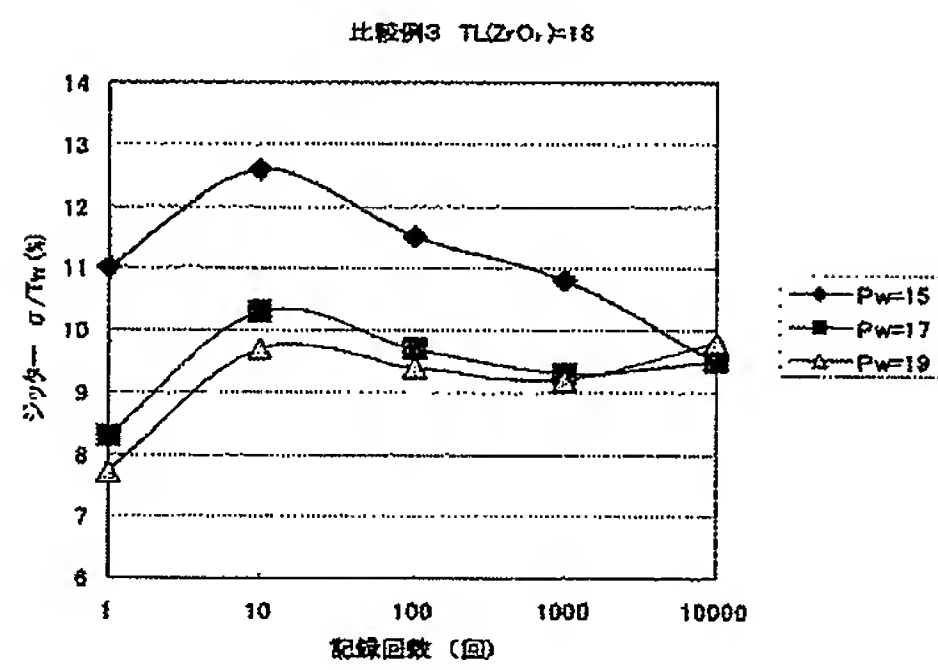
【図10】



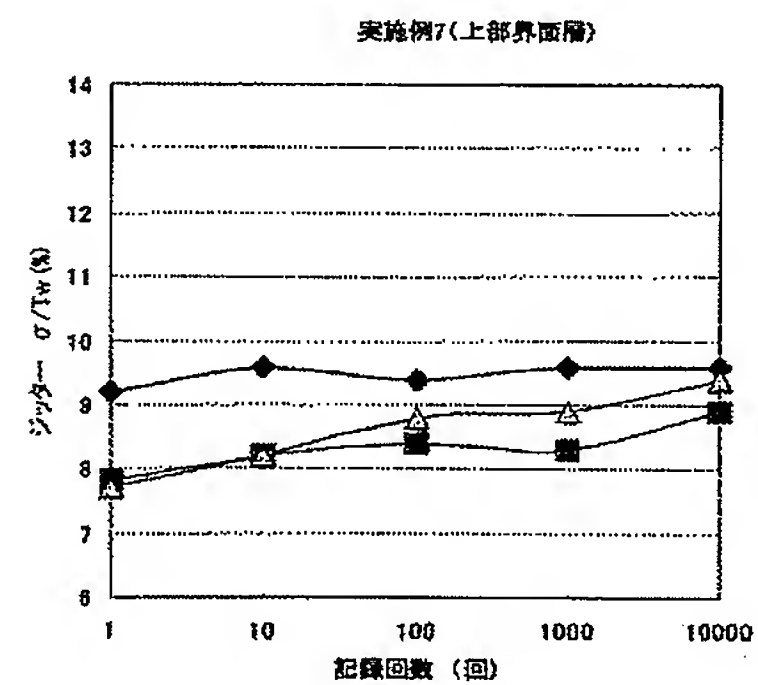
【図12】



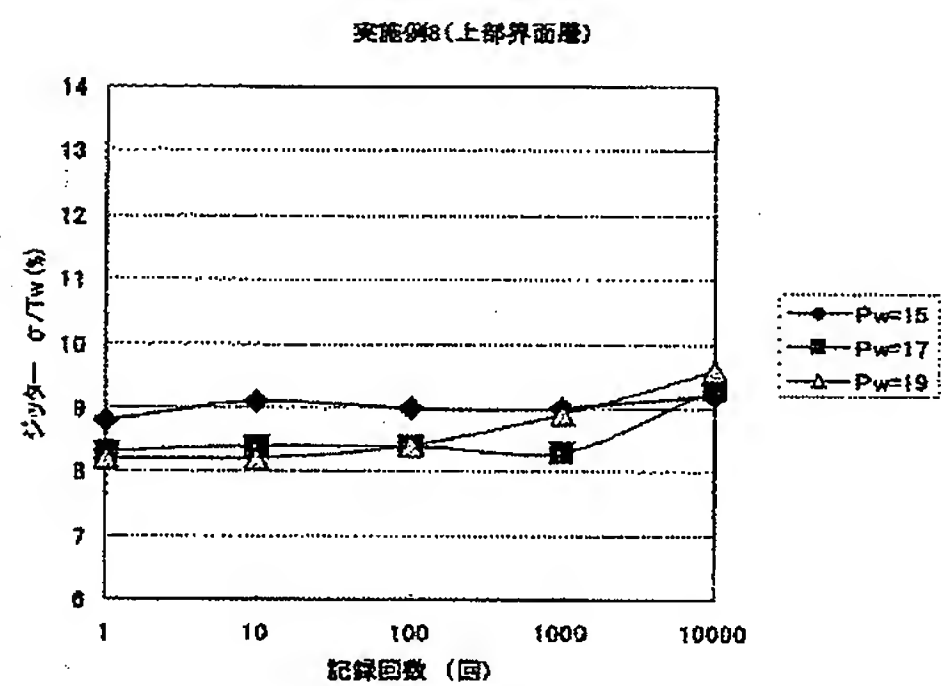
【図11】



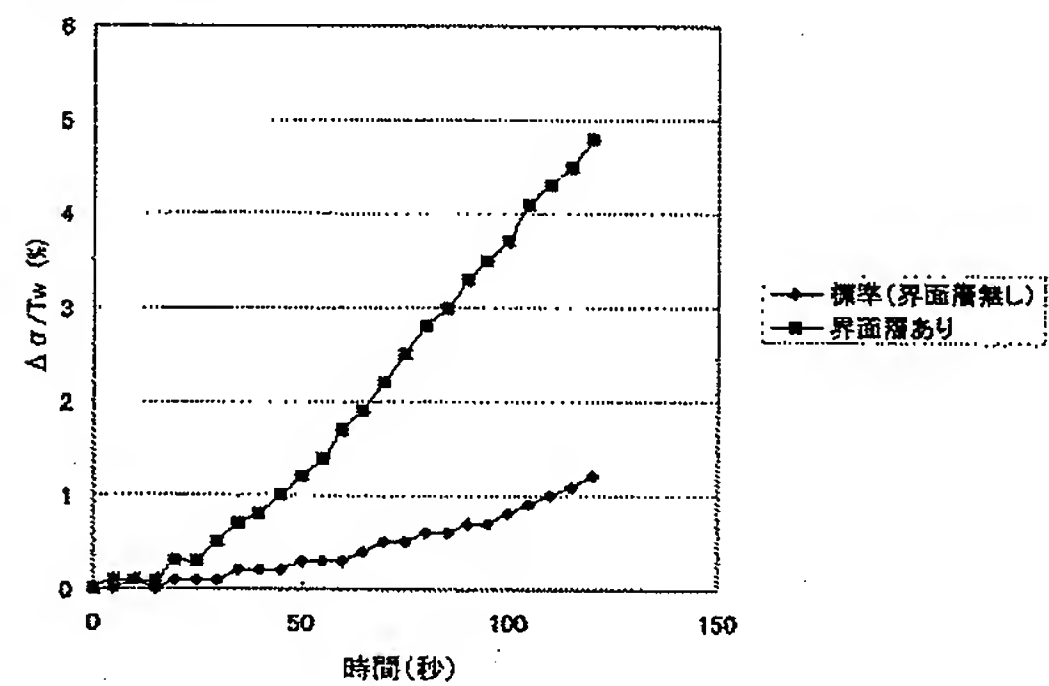
【図13】



【図14】



【図15】



【手続補正書】

【提出日】平成15年7月24日(2003.7.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項7】

Zrの酸化物固溶体を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$$[(ZrO_2)_{100-\alpha}(X)_\alpha]_\beta(Z)_\gamma(ZnS)_\delta$$

 X: MgO、CaO、Sc₂O₃、Y₂O₃、CeO₂ から選ばれる 1種以上の元素の酸化物

Z: TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、MgO、Ta₂O₅、ZnOから 選ばれる1種以上の酸化物

α : 2～15 (モル%)

β : 40～100 (モル%)

γ : 0～60 (モル%)

δ : 0～60 (モル%)

$\beta + \gamma + \delta = 100$ (モル%)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)～16)の発明によって解決される。

1) 透明基板上に少なくとも下部保護層／記録層／上部界面層／上部保護層／反射層がこの順、又は逆順に形成され、該上部界面層が、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、Zrは除く）の酸化物からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

2) 下部保護層と記録層との間に、Zrの酸化物と、周期律表の第3周期～第6周期の2族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、Zrは除く）の酸化物からなる下部界面層を有することを特徴とする1)記載の光記録媒体。

3) 上部界面層又は下部界面層が、Zrの酸化物と、少なくとも周期律表の第3周期～第6周期の2族及び3族から選ばれる1種以上の元素の酸化物との固溶体を含有することを特徴とする1)又は2)記載の相変化型光記録媒体。

4) 上部界面層又は下部界面層が、周期律表の第3周期～第6周期の2族～5族及び12族～14族から選ばれる1種以上の元素（但し、Zrは除く）の酸化物を含有することを特徴とする1)～3)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

5) 上部界面層又は下部界面層が、Znの硫化物を含有することを特徴とする1)～4)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

6) Zrの酸化物がZrO₂であることを特徴とする1)～5)の何れかに記載の光記録媒体。

7) Zrの酸化物固溶体を含む混合物が下記式で表されることを特徴とする1)～6)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

$$[(ZrO_2)_{100-\alpha}(X)_\alpha]_\beta(Z)_\gamma(ZnS)_\delta$$

 X: MgO、CaO、Sc₂O₃、Y₂O₃、CeO₂ から選ばれる1種 以上の元素の酸化物

Z: TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Ta_2O_5 、 ZnO から 選ば
れる1種以上の酸化物

α : 2~15 (モル%)

β : 40~100 (モル%)

γ : 0~60 (モル%)

δ : 0~60 (モル%)

$\beta + \gamma + \delta = 100$ (モル%)

8) 上部界面層の膜厚が1~18nmであることを特徴とする1)~7)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

9) 下部界面層の膜厚が1~100nmであることを特徴とする2)~8)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

10) 上部保護層材料として、少なくともバルク状態の熱伝導率が $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下の材料を用いることを特徴とする1)~9)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

11) 上部保護層材料が ZnS と Si の酸化物の混合物からなることを特徴とする1)~10)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

12) ZnS と Si の酸化物の混合物が下記式で表されることを特徴とする11)記載の相変化型光記録媒体。

$(\text{ZnS})_{100-\epsilon}(\text{SiO}_2)_\epsilon$ [ϵ : 10~100 (モル%)]

13) 上部保護層の膜厚が2~20nmであることを特徴とする1)~12)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

14) 記録層が少なくとも Sb 、 Te 、 Ge を含み、 Sb と Te の原子比率 $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{Te})$ が、0.65~0.85、 Ge の含有量が2~7原子%であることを特徴とする1)~13)の何れかに記載の相変化型光記録媒体。

15) 記録層が、更に1~7原子%の In 又は Ga を含有することを特徴とする14)記載の相変化型光記録媒体。

16) 記録層の膜厚が8~22nmであることを特徴とする14)又は15)記載の相変化型光記録媒体。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

結晶化は結晶核の生成と結晶成長の2つのプロセスを経て進行するが、 Sb と Te の原子比が3:1付近の $\text{Sb}-\text{Te}$ 二元系を母相とした材料の場合は、記録・消去の際、均一核生成は殆ど起らず、非晶質部は、結晶部との界面からの結晶成長によって結晶化が進行する。図2に非晶質マークにレーザーが照射され、結晶部との界面から結晶成長が進行し、結晶化していく様子を模式的に示した。

図3には温度と結晶成長速度の関係を示した。図3から分るように結晶成長が高速で進行するのは融点直下の特定の温度範囲である。従って、マークの端が結晶成長が高速で進行できる温度に達しなかった場合には、結晶成長の進行が遅いために消し残りが生じてしまう。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

基板上に下部保護層/記録層/上部保護層/反射層を順に積層した光記録媒体を標準層構成とし、下部保護層と記録層との間に界面層を厚さ2nm程度挿入した層構成の光記録媒

体とジッターの上昇の様子を比較する。界面層を挿入した分、下部保護層の膜厚を減らし、反射率等の光学特性は同じになるようにする。上部保護層側ではなく下部保護層側に界面層を挿入するのは、上部保護層側へ挿入すると、2 nm程度の膜厚の界面層でも、例えば光学特性を同じにしたとしても温度が変わってしまうが、下部保護層側へ挿入した場合には、光学特性さえ同じであれば、温度には殆ど影響しないからである。記録層で吸収した熱は、殆どが反射層のある上部保護層側へ拡散するため、上部保護層側の熱拡散の条件を同じにしないと温度が変わってしまい、同一温度での核形成の比較ができなくなってしまう。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0020

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0020】

次に、Zrの酸化物及びこれと組み合わせる他の酸化物の物性及び組成について説明する。

Zrの酸化物の代表例であるZrO₂は、室温では単斜晶であるが、約1000℃前後で正方晶へ、更に、2370℃で立方晶へと相転移することが知られている。特に、1000℃前後の相転移は大きな体積変化(4.0～7.4%)を伴うため、記録中に大きな体積変化により膜剥がれ等を起こしてしまう可能性もある。また、スパッタリングターゲットの作成中に割れてしまうという問題も引き起こす。そこで低原子価酸化物を作る周期律表の第3周期～第6周期の2族及び3族から選ばれる1種以上の酸化物をZrO₂に固溶し、部分安定化ジルコニア、或いは安定化ジルコニアとする。これにより、部分的又は全体的にZrO₂の最高温相である立方晶が室温まで安定相として存在することができ、相転移による大きな体積変化が回避され、ターゲット作成中の割れ、或いは、光記録媒体の膜剥がれを防止できる。ZrO₂に固溶させる周期律表の第3周期～第6周期の2族及び3族の酸化物の好ましい具体例としては、MgO、CaO、Sc₂O₃、Y₂O₃、CeO₂が挙げられる。固溶させる量は、酸化物の種類によっても異なるが、およそZrO₂に対し2～15モル% ($\alpha = 2 \sim 15$)、より好ましくは、3～10モル%である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0036

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0036】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、何れの実施例及び比較例の場合も、直径12 cm、厚さ0.6 mm、トラックピッチ0.74 μ mの案内溝付きポリカーボネートディスク基板上に下部保護層、(下部界面層)、記録層、上部界面層、上部保護層、硫化防止層、反射層をこの順にスパッタにより成膜し、更に、反射層上にスピコートで形成された有機保護膜を介して、直径12 cm、厚さ0.6 mmのポリカーボネートディスクを接着したものを、大口径LDにより初期結晶化して試料として用いた。

評価は、基板側から波長660 nm、NA 0.65のレーザー光を照射し、記録ビット長0.267 μ m/bit、EFM+変調方式でランダムパターンを繰り返し記録することにより行った。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 1 1 B 7/24 5 3 5 D

G 1 1 B 7/24 5 3 5 G

C 2 2 C 12/00

B 4 1 M 5/26 X

(72)発明者 三浦 裕司

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 安部 美樹子

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム (参考) 2H111 EA04 EA23 FA11 FA12 FA14 FA25 FA27 FB05 FB09 FB12

FB21 FB30

5D029 JA01 JB35 LA14 LA15 LB07 LB11 LC17